

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: SEONG HO YOON)
For: ULTRA-FINE FIBROUS CARBON AND PREPARATION)
METHOD THEREOF)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

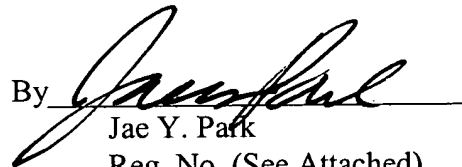
Dear Sir:

Applicant hereby claims the benefits of the filing date of October 17, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0063639 and filing date of October 17, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0063640 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By 
Jae Y. Park
Reg. No. (See Attached)
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Fax: (860) 286-0115
PTO Customer No. 23413

Date: April 18, 2005



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

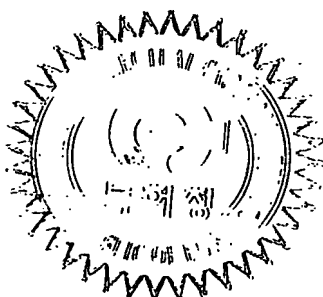
출원 번호 : 10-2002-0063639
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 10월 17일
Date of Application OCT 17, 2002

출원인 : (주)넥센나노텍
Applicant(s) NEXEN NANOTEC Co., Ltd

REC'D 04 NOV 2003	
WIPO	PCT

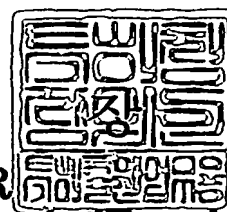
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 10 월 17 일

특 허 청

COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.31
【제출인】	
【명칭】	(주)넥센나노텍
【출원인코드】	1-2002-034011-1
【사건과의 관계】	출원인
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0063639
【출원일자】	2002.10.17
【심사청구일자】	2002.10.17
【발명의 명칭】	극세섬유상 나노탄소 제조법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2002-5252896-69
【접수일자】	2002.10.17
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 제출인 (주)넥센나노텍 (인)
【수수료】	
【보정료】	5,000 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	5,000 원
【첨부서류】	1. 보정내용을 증명하는 서류_1통 2.기타첨부서류[대리인에 의하여 절차를 밟는 경우 그 대리권을 증명 하는 서류]_1통

【보정대상항목】 요약

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명은, 탄소원자 95% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의 sp^2 하이브리드(Hybridization)결합으로 형성된 탄소원자의 육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선 회절법으로 측정된 탄소육각망면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 6층이상(즉 2.0 나노미터)을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20 이상인 섬유상을 나타내며 섬유경이 5나노미터 이상 30 나노미터 (nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 관한 것이다. 중공을 함유하지 않는 섬유상 나노탄소의 평균 섬유경이 5~30 나노미터의 섬유상 나노탄소는 현재까지 제조되어진 예가 없는 최초의 예이며, 하기의 특수한 촉매의 제조방법 및 초저온 제조법에 의해서만 형성되는 것으로 생각된다. 이하 본 발명의 극미세 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 대하여 구체적으로 설명하고자 한다.

【보정대상항목】 발명(고안)의 명칭

【보정방법】 정정

【보정내용】

극세 섬유상 나노탄소 제조법 {ULTRA-FINE FIBROUS CARBON}

【보정대상항목】 식별번호 7

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명은 탄소원자 95% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의 sp^2 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소원자의 육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 6층이상 (즉 2.0 나노미터)을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20이상인 섬유상을 나타내며, 평균섬유경이 5.0나노미터 이상 30.0나노미터 (nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 관한 것이다.

【보정대상항목】 식별번호 9

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소 (Filamentous nano-carbon), 탄소 나노파이버 (Carbon nanofiber or Graphite nanofiber) 탄소나노튜브 및 촉매를 이용한 제조법에 관하여는 다수의 특허와 논문에 공지되어 있다. 예를 들면 미국의 액손엔드리서치회사는 일산화탄소 및 탄화수소류를 철산화물 또는 철 또는 니켈 등의 촉매를 사용하여 섭씨 540도 내지 800도의 온도에서 열분해처리함으로써 생성된 섬유의 길이가 1 마이크로미터 이상의 섬유상 탄소를 얻는 법을 발표하였다; 미국특허4,565,683) 또한 미국의 하이페리온 캐탈리틱 인터내셔널 회사(Hyperion Catalytic International Inc.)는 자사의 특

허에서 (예를 들면 일본 公開特許公報 62-5000943) 다층 탄소 나노튜브 즉 튜블라 구조의 카본 나노파이버에 관하여 섬유축 방향으로 평행으로 배향하며 섬유의 내부에 튜브의 구조(튜브의 직경 5나노미터)를 지닌 탄소망면의 층면이 8 내지는 15층 정도로 이루어진 섬유경 10 내지는 15 나노미터를 지니는 탄소나노튜브를 발표한 바 있다. 또한 미국의 베이커 및 로드리게즈 등은 철, 니켈, 코발트 등의 촉매를 주로 사용하여 섭씨 500도에서 700도 사이의 온도에서 탄화수소를 열분해하여 표면적이 50~800 m²/g의 탄소나노파이버 및 그 제조법을 공표한 바 있다. 독일의 뵘 교수 및 일본의 무라야마 씨 그리고 미국의 로드리게즈 씨 등도 철, 코발트, 니켈의 천이금속 내지는 그 합금촉매를 사용하여 이를 열분해함으로써 섬유상의 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조에 관하여 발표한 바 있다. (Boehm, Carbon, 11, 583 (1973), H. Murayama, T. Maeda, Nature, 245, 791, Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233).

【보정대상항목】 식별번호 10

【보정방법】 정정

【보정내용】

일본전기(NEC)의 이이지마 씨가 탄소나노튜브 및 그 제조법을 공표한 이래 (S.Iijima, Nature, 354, 56 (1991), S. Iijima,) 탄소나노튜브를 필두로 한, 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조 및 응용이 전세계적인 붐을 일으키고 있다.

【보정대상항목】 식별번호 11

【보정방법】 정정

【보정내용】

탄소나노튜브는 그 구조에서 탄소육각망면이 섬유축 방향에 평행으로 배열한 구조로서 내부에 0.4 나노미터 이상의 튜브형태의 공간을 지니고 있는 구조로 되어있다. 탄소나노튜브는 탄소의 육각망면이 한장으로 되어 있는 단층탄소나노튜브와 다층으로 이루어져 있는 다층탄소나노튜브로 분류될 수 있으며, 단층 나노튜브는 섬유경이 0.4 ~ 3.5 나노미터 다층나노튜브는 섬유경이 2.5~ 50 나노미터 정도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

【보정대상항목】 식별번호 12

【보정방법】 정정

【보정내용】

이런 탄소나노튜브에 비하여 섬유상 나노탄소 혹은 탄소나노파이버는 탄소의 육각망면이 섬유축에 대하여 직각으로 배열하여 있는 구조 (칼럼나구조 혹은 플레이트리트 구조, 그림 5 참조) 및 섬유축에 대하여 일정한 경사를 지니고 있는 구조 (깃털구조 혹은 헤링본구조, 그림 6 참조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233)를 지니고 있으며, 섬유의 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 나타내지 않는 것을 특징으로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소의 제조는 일반적으로 철, 니켈, 코발트 등의 VIB 족의 금속을 주축매로 사용하여 일산화탄소 및 탄화수소류를 축매열분해시켜 생성하는 것을 특징으로 하고 있다.

【보정대상항목】 식별번호 13

【보정방법】 정정

【보정내용】

탄소나노튜브가 나노 혹은 수십나노미터의 사이즈 크기를 특징으로 하여 많은 신규의 응용, 예를 들면 투명성을 지닌 전도성 도료 (ITO 대체 도료) 및 복합재료 원료, 전자방출원, 나노소자, 수소저장재, 바이오 등의 응용을 기대하고 있는 것과는 달리, 현재까지 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 카본블랙의 대체재 이외에는 특별한 용도를 지니지 못하는 것으로 알려져 있다. 그런 가장 큰 이유로는 섬유상 나노탄소 즉 탄소나노파이버가 일반적으로 섬유경이 100 나노미터 이상을 지니며 실제로는 300나노미터 이상을 지니는 것이 상당량 혼합 함유되어 있으므로 가시광선을 투과시키는 능력이 저하되어 1중량 % 이하로 혼련하여도 투명성을 지니지 못함과 동시에 접촉 기구에 의해 주로 전기 전도도를 나타내는 탄소재로서 카본 블랙에 비해 적은 접촉 확율을 지니는데 큰 이유가 있었다. 일반적인 입자가 가시광선을 투과하기 위해서는 100 나노미터 이하의 입자경, 보다 바람직하기는 80나노미터 이하의 입경 내기는 섬유경을 지니는 것이 중요하며, 특히 입경이 평균적으로 80나노미터 이하로 분포하는 것이 필요하다. 또한 탄소 입자의 전기전도기구는 탄소물질의 접촉에 의한 전자전달기구 및 미세공간의 전자기동에 의한 전도기구가 있는 것으로 알려져 있다. 이 경우 섬유의 섬유경이 수나노 혹은 수십나노미터로 작을수록 동일 중량의 첨가에 의한 물질 상호 접촉 및 물질간의 공간이 미세해져 전자의 전달이 용이해져 보다 전기전도성이 우수한 복합재를 제조하는 것이 가능하다.

【보정대상항목】 식별번호 14

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기의 내용으로 보아, 섬유경이 30나노미터 이하의 섬유상 나노탄소 또는 탄소 나노파이버는 기존의 섬유경이 100나노미터 이상의 탄소나노파이버와는 달리 투명성도로 사용가능한 특수한 기능을 지닌 물질로 구별하는 것이 가능하다. 또한 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 제조방법에 따라 탄소나노튜브의 수배 내지는 수심배의 수율로 제조하는 것이 가능하며, 담지 촉매를 사용하지 않을 경우, 담체를 별도로 제거할 필요도 없어 탄소나노튜브의 제조에 비해 수배 내지는 수심배 염가로 제조가 가능한 장점을 지니고 있다.

【보정대상항목】 식별번호 15

【보정방법】 정정

【보정내용】

수소저장의 경우도 미국의 베이커 및 로드리게즈 씨가 나노파이버를 이용하여 40 ~63 중량 %의 수소를 흡장한다는 경이적인 결과를 발표하였으나 (예를 들면 미국 특허 6,159,538) 이후 다수의 실험학자 들의 검토에 의해 사실이 아님이 밝혀지고 있다. (예를 들면 미국 에너지성 보고서 ; Herringbone組織의 카본나노 파이버와 활성탄을 이용한 고압수소흡장실험; DOE Report, IEA Task 12: Metal Hydride and carbon for Hydrogen Storage 2001, Project No. C-3-Leader: Richard Chahine (Canada), Assessment of Hydrogen Storage on Different Carbon) 그러나, 상기의 보고서 및 기

타의 논문에서도 유사한 비표면적을 지닌 통상의 활성탄에 비해 10메가파스칼 이상의 고압에서 수소를 흡장할 경우, 탄소나노파이버가 같은 비표면적을 지닌 활성탄에 비해 2배이상의 수소를 흡장할 수 있는 능력이 있는 것은 보고되고 있다 (예를 들면, R. Stroebel et al. J. Power Sources, 84, (1999), 221). 이런 탄소나노파이버의 고압에서의 수소의 흡장이유는 아직 밝혀지지 않고 있다.

【보정대상항목】 식별번호 17

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면 1 및 2에는 실시예 1에서 제조한 극미세 섬유상 나노탄소의 고분해능 주사형 전자현미경 및 투과형전자현미경의 사진을 나타내었다. 도면에서 나타난 바와 같이 제조한 극미세 탄소섬유는 대부분 6~10 나노미터의 섬유를 지니며 비교적 섬유 개별적으로 독립성을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 투과형 전자현미경에 나타난 바와 같이 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 지니고 있지 않으며, 섬유축에 대하여 직각의 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 칼럼나구조 혹은 플레이트리트 구조를 지닌 구조임을 알 수 있다. 또한, 탄소육각망면의 면간거리가 0.3441 나노미터, 적층크기가 4.1 나노미터의 발달한 흑연구조를 지니면서도 $286 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비교적 넓은 비표면적을 지니고 있음을 알 수 있다. 특히 축매의 금속조성의 조절에 의해, 섬유의 나노조직은 섬유축 방향에 대하여 탄소육각망면의 배열이 직각 또는 45~80 도의 각도를 지닌 칼럼나 혹은 깃털구조를 지니고 있음을 알 수 있으며 제조조건에 따라 섬유경은 일부 변화를 지니고 있으나 5~30 나노미터 보다 정확히는 6~23 나노미터 임을 알 수 있다. 상기의 극세 섬유상 나노탄소는 작은 섬유경과 발달한 흑연구

조를 지니고 있어, 투명성 도료용 잉크, 필름, 코팅제, 복합재의 제조에 응용이 가능하다.

【보정대상항목】 식별번호 19

【보정방법】 정정

【보정내용】

이런 특수한 극세 섬유상 나노탄소의 제조는 기존의 방법과는 다른 방법으로 제조된다. 이하 상기의 극세 섬유상 나노탄소의 제조 방법을 기술한다.

【보정대상항목】 식별번호 20

【보정방법】 정정

【보정내용】

극세 섬유상 나노 탄소 제조용의 촉매는 니켈을 주 촉매로 사용하며, 반응 온도 영역에서 반응가스에 대해 반응성이 낮은 철을 니켈의 분산용 조 촉매로 이용하여 제조한다. 먼저 니켈과 철이 고용체 및 고용체에 가까운 합금을 유지할 수 있도록 질산 니켈, 아세트니켈 등과 질산철, 아세트철 등의 수용액을 일정량씩 제조하여 혼합한 후, 특정의 결정화도가 낮은 카본블랙을 첨가하여 니켈 및 철의 화합물이 일정량 미세하게 분산된 카본블랙의 담체를 제조한다. 이때, 카본블랙의 첨가량은 니켈 및 철의 화합물이 니켈과 철의 금속만으로 계산할 경우에 니켈 및 철의 합금 또는 니켈의 단일 금속이 0.1~60 중량 %, 보다 바람직하기는 1 중량%에서 30 중량%가 바람직하다. 제조한 금속 화합물이 담지된 카본블랙은 산소의 함량이 5 체적%에서 40체적%, 보다 바람직하기는 10체적%에서 30체적% 와 질소, 알곤 또는 헬륨이 혼합된 가스를 사용하여 섭

씨 300도 이상 섭씨 550도 이하 보다 바람직하기는 섭씨 450도 이상 섭씨 500도 미만의 온도에서 카본블랙의 잔류량이 1중량% 이하가 되도록 산화처리하여 니켈 및 철의 산화물 만을 얻도록 산화처리한다. 제조한 금속 산화물은 카본블랙을 사용하지 않고 침전등에 의해 제조한 금속 산화물에 비해 보다 미세한 금속산화물의 입자를 형성하고 있다. 이런 금속 산화물을 금속으로 환원함과 동시에 보다 극세 나노입자를 제조하기 위해 수소가 5체적%에서 40체적% 보다 바람직하기는 8체적%에서 25체적%가 함유된 질소, 알곤, 헬륨 등의 가스의 혼합물을 사용하여 섭씨 400도에서 섭씨 520도 보다 바람직하기는 섭씨 450도에서 섭씨 500도의 범위에서 1시간에서 48시간 보다 바람직하기는 1시간 30분에서 24시간 1회에서 3회 보다 바람직하기는 1회에서 2회 환원하여 니켈과 철의 합금 또는 니켈만으로 형성된 극세 섬유상 나노탄소 제조용 금속 촉매를 제조한다.

【보정대상항목】 식별번호 21

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 금속 촉매를 일정량 알루미늄이나 혹은 석영제의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산시킨 후, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판 등의 탄소수가 2개에서 5개 보다 바람직하기는 탄소수가 2개에서 4개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와 수소의 혼합가스를 촉매 1밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc량) 보다 바람직하기는 1~10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조한다. 이때 혼합가스에서 수소의 분압은 0~80 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 300도에서 499도 보다 바람직하기는 섭씨 350도에서 섭씨 490도가 바람직하다. 열처리 시

간은 2분에서 12시간 보다 바람직하기는 20분에서 4시간이 적합하다. 본 연구에서 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1밀리 그램당 수소분압 25%의 에칠렌 가스를 3.3sccm 도입하여 1시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 8 배에서 90배의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 3시간 반응에서 300배 이상의 수율로 섬유상 나노탄소를 제조하는 것도 가능하였다.

【보정대상항목】 식별번호 22

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명의 극세 섬유상 나노탄소는, 기존의 섬유상 나노탄소와는 달리 5~30 나노미터 및 발달한 흑연구조를 지니고 있으므로, 투명성 도전재, 투명성 및 불투명성 전자파 차폐재, 고전도성(열, 전기) 필러로서 사용가능하며, 리튬이차전지의 도전재, 전기이중층 캐패시터의 전극재료, 연료전지 및 유기반응용 의 촉매담체, 나트륨-황, 공기 전지의 전극재, 태양광전지의 대전방지제, 수질정화 등의 전기탈염전극의 전극재 등에의 용도가 기대된다. 또한 수소 및 메탄의 저장재, 수소와 중수소의 분리제 등으로 사용 가능하며, 고표면적을 이용한 DeSO_x 및 DeNO_x 용의 재료로서도 사용이 기대된다.

【보정대상항목】 식별번호 26

【보정방법】 정정

【보정내용】

철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試1級, Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40℃, d 1.684, sol. in water, ethanol, acetone) 29.0g과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7℃, d 2.05, bp 137, sol. in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g 을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g을 첨가하여 30분 간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨80도에서 40토르(Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm(외부값)) 에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100sccm 흘리면서 섭씨400도에서 5시간 산화처리하여 카본블랙을 연소하였다. 연소하여 카본블랙이 없어진 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 :20%) 480도에서 1시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상

온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 27

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨495도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 480도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (5224 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 28

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 29

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 그림 1 및 그림 2에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 30

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 18.2 nm를 나타내어 8~28 nm 사이에 75% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 31

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 33

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨480도에서 2시간 반응을 행하여 소정량(4380 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 34

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을

학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 36

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 10.4 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 37

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 39

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 7시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수

소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨480도에서 2시간 반응을 행하여 소정량(4380 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 40

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002}) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 42

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 8.4 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 43

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 45

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 4시간 환원처리를 2회 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (4380 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 46

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선

을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 48

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 17.6 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 51

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨430도에서 1시간 반응을 행하여 소정량의 (1350 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 52

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제
종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise
Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을
학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을
이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002}) 와 적층의 크기 (L_{c002}) 를 구하여 표 1에
나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌
(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 57

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상
나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매
제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적
%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수
소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨390도에서 1시간 반응을
행하여 소정량 (1050 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 58

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제
종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise
Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을
학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을
이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002) 와 적층의 크기 (Lc002) 를 구하여 표 1에
나타내었다. 또한 질소 비이티(N₂ BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌
(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 60

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 21.7 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 63

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상
나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매
제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적

%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨350도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (480 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 64

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002}) 와 적층의 크기 (L_{c002}) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 66

【보정방법】 정정

【보정내용】

조한 섬유의 섬유경은 평균 14.4 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 69

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비(4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨430도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (3620 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 70

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002}) 와 적층의 크기 (L_{c002}) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 72

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 13.7 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 75

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌 가스 200sccm (수소분압 0 체적%)를 흘리면서 섭씨430도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (1820 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 76

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을

이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002}) 와 적층의 크기 (L_{c002}) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 78

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 22.8 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 81

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 (3/2)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試1級、Iron(III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 22.0g과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71)) 9.9g을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No.3050) 80g을 첨가하여 30분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨80도에서 40토르 (Torr)의 조건으로 수

분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm (外面値))에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min홀리면서 섭씨 400도에서 5시간 산화처리하여 카본블랙을 연소하였다. 연소하여 카본블랙이 없어진 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 : 20%) 480도에서 1시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 홀리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 82

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20 체적 %)을 홀리면서 섭씨480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 홀리면서 480도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (3024 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 83

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 85

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 23.4 nm를 나타내어 10 ~ 25 nm 사이에 75% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 88

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 니켈촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산니켈 (Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol. in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71)) 25.0g을 증류수 200ml첨가하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g을 첨가하여 30분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기 (Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨80도에서 40토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm (外面値))에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min흘리면서 섭씨450도에서 5시간 산화처리하여 카본블랙을 연소하였다. 연소하여 카본블랙이 없어진 니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨 가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 : 20%) 480도에서 1시간 환원처리를 행하여 니켈로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 89

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 90

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 480도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (320 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 91

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002}) 와 적층의 크기 (L_{c002}) 를 구하여 표 1에

나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 93

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 29.0nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 96

【보정방법】 정정

【보정내용】

철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試藥1級、Iron(III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 404.00$ (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol. in water, ethanol, acetone) 29.0g과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 290.79$ (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71)) 5.0g을 증류수 200ml첨가하여 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모늄하이드로 카보네이트 (시약 1 급, Ammonium hydrocarbonate; NH_4HCO_3 , Junsei사제)를 첨가시켰다. 제조한 철-니켈의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2회, 에탄올 1회 세척하여

여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공 건조기에서 섭씨 80도를 유지하며 8시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm (外面値))에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min 흘리면서 섭씨 400도에서 5시간 산화처리하여 철-니켈의 산화물을 제조하였다. 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 : 20%) 섭씨 500도에서 20시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5%의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 97

【보정방법】 삭제

【보정대상항목】 식별번호 98

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 540도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 540도에서 1시간 반응을 행하여 소정량 (1410 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 99

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소는 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 100

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도면 3 및 도면 4에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 101

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여

측정하였다. 측정된 섬유의 섬유경은 평균 140.3 nm를 나타내었다. 특히 섬유경이 300nm를 넘는 섬유도 상당량 분포하고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 103

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 비교예1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨430도에서 2시간 반응을 행하였으나 섬유상 나노탄소는 거의 생성되지 않았다.

【보정대상항목】 식별번호 105

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 비교예 1에서 제조한 철/니켈 중량비 (4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨600도에서 1시간 반응을 행하여 소정량의 (1620 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 106

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 108

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 164.4nm를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm 이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 111

【보정방법】 정정

【보정내용】

기 비교예 1에서 제조한 철/니켈 중량비(4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨680도에서 1시간 반응을 행하여 소정량 (330 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다. 제조 시 에틸렌 가스의 분해에 의하여 제조한 섬유상 나노탄소의 상부에 상당량의 비결정성 열분해 탄소가 생성

되었음을 알 수 있었으며, 석영관의 주위가 에틸렌 가스의 분해로 형성된 비교적 고분자량의 탄화수소에 의해 노란색으로 오염됨이 확인되었다.

【보정대상항목】 식별번호 112

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 114

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 130.8nm를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm 이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 117

【보정방법】 정정

【보정내용】

비교예 1의 촉매제조 방법으로 제조한 철-니켈 합금 촉매(철/니켈의 중량비 6/4)를 사용하여 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적%)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수

소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨600도에서 1시간 반응을 행하여 소정량 (940 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 119

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 220.5nm를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 122

【보정방법】 정정

【보정내용】

비교예 1의 촉매제조 방법으로 제조한 니켈 촉매를 사용하여 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨600도에서 1시간 반응을 행하여 소정량 (940mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 124

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유의 섬유경은 평균 180.7nm를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 127

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試藥1級、Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol. in water, ethanol, acetone) 29.0g 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71)) 5.0g을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 질소 비이티로 측정된 비표면적 300m²/g을 나타내는 알루미나 입자를 80g 첨가하여 30분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 알루미나와 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨80도에서 40토르(Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 알루미나 촉매를 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙 110mg을 석영제의 보트 (길

이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm (外面値)) 에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 20%) 600도에서 2시간 환원처리를 행하여 섭씨600도에서 2시간 반응을 행하여 소정량 (2856 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 128

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N₂ BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 129

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F) 관찰을 행하였다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축방향에 대해 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(헤링본 구조, Herringbone structure; Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233) 로서 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 130

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 104.5 nm를 나타내어 80~150 nm 사이에 60% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다. 제조한 나노파이버는 섬경이 작은 것은 코일형태의 스파이럴 구조를 나타내는 것이 많았으며, 경우에 따라서는 가지가 연결된 브랜치형태, 그리고 코일의 변형으로 볼 수 있는 헬리칼 구조의 섬유와 직선형의 섬유가 혼합된 상태로 나타남을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 133

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試藥₁級、Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 404.00 (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol. in water, ethanol, acetone) 29.0g 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71)) 5.0g을 증류수 200ml첨가하여 용해시킨 후, 폼

드 실리카 입자를 80g 첨가하여 30분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 실리카와 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨80도에서 40토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 실리카 담체 촉매를 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙 110mg을 석영제의 보트(길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm (外面値))에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 : 20%) 600도에서 2시간 환원처리를 행하여 섭씨600도에서 2시간 반응을 행하여 소정량(2856 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 134

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 135

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F) 관찰을 행하였다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향에 대해 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(헤링본 구조,

Herringbone structure; Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233)로서 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 136

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 88.9 nm를 나타내어 80 ~ 150 nm 사이에 60% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다. 제조한 나노파이버는 섬유경이 작은 것은 코일형태의 스파이럴 구조를 나타내는 것이 많았으며, 경우에 따라서는 가지가 연결된 브랜치형태, 그리고 코일의 변형으로 볼 수 있는 헬리칼 구조의 섬유와 직선형의 섬유가 혼합된 상태로 나타남을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 137

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 139

【보정방법】 정정

【보정내용】

이상의 설명과 같이, 본 발명에 의해 현재까지 제조가 불가하였던 평균섬유경이 5 ~30 나노미터의 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 나노탄소 및 그 제조가 가능하며, 제조한 섬유상 나노탄소는 극세의 나노 탄소로서 첨가량에 따라 투명성/불투명성 잉크, 필름, 복합재, 전자파 차폐재 등의 응용이 가능하며, 나아가서 연료전지, 일반 유기화학반응용의 촉매 담체, 수소, 메탄의 저장재 및 분리재, DeNO_x, DeSO_x의 재료로도 사용이 가능하다

【보정대상항목】 청구항 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 1의 섬유상 나노탄소에 있어, 탄소의 함유량이 95 중량% 이상, (2) 섬유경이 5~30 nm, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 20 이상 (3) 섬유의 내부에 탄소 나노튜브와 같은 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소, (4) 섬유를 구성하는 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 배향이 섬유축 방향에 대하여 직각 또는 10 ~45도를 가지는 섬유상 탄소 및 그 제조법

【보정대상항목】 청구항 3**【보정방법】 정정****【보정내용】**

청구항 1 및 2의 섬유상 나노탄소의 제조과정에서, 니켈(Ni)을 주반응 촉매로, 철(Fe), 몰리브덴(Mo)을 조촉매로 사용하여, 니켈의 단물질, 혼합물 또는 합금을 비이티법(BET)으로 측정한 비표면적 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이하를 지닌 카본블랙을 담체로 사용하여 0.1 ~ 60 중량 %로 담지한 후, 산소를 5체적%에서 40체적% 함유한 질소, 알곤 및 헬륨의 혼합가스를 사용하여 섭씨 300 ~ 550 도 범위의 온도에서 산소 및 질소의 혼합물, 공기, 이산화 탄소 등의 산화성 기체를 사용하여 담체인 카본블랙을 1중량% 이하가 잔류하도록 산화한 후, 이를 수소가 5체적%에서 40체적%가 함유된 질소, 알곤, 헬륨 등의 가스의 혼합물을 사용하여 섭씨 400도에서 섭씨 520도에서 1시간에서 48시간 동안 1회에서 3회 환원하여 니켈과 철의 합금 또는 니켈만으로 형성된 극세 섬유상 나노탄소 제조용 금속 촉매를 제조하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 4**【보정방법】 정정****【보정내용】**

청구항 1 및 2의 섬유상 나노탄소의 제조법으로서, 청구항 3의 촉매를 제조촉매로 사용하여 수평 및 수직의 로를 이용하여 제조한 금속 촉매를 일정량 사용하여, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판 등의 탄소수가 2개에서 6개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와

수소의 혼합가스를 촉매 1밀리 그램 당 0.5~ 30 sccm (분당 도입되는 cc량) 을 도입 하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 4의 섬유상 나노탄소의 제조 시 탄화수소 및 수소의 혼합가스에서 수소의 분압은 0~80 체적 %의 혼합가스를 사용하여 열처리 온도는 섭씨 300도에서 499도의 범위에서 2분에서 12시간 열처리하여 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 6

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 3의 촉매의 제조법에서 금속의 합금의 종류 및 비율이, 니켈과 철의 경우는 니켈 / 철의 중량비로 0.1 / 0.9 ~ 0.95 / 0.05의 합금이, 니켈과 코발트의 경우는 니켈 / 코발트의 중량비로 0.05 / 0.95 ~ 0.95 / 0.05의 물질이, 니켈과 몰리브덴의 경우는 니켈 / 몰리브덴의 중량비로 0.1 / 0.9 ~ 0.9 / 0.1의 물질을 사용하는 방법.

【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0001
【제출일자】 2002.10.16
【발명의 명칭】 극세 섬유상 나노탄소 제조법
【발명의 영문명칭】 ULTRA-FINE FIBROUS CARBON
【출원인】
【명칭】 (주)백센 나노텍
【출원인코드】 1-2002-034011-1
【발명자】
【성명의 국문표기】 윤성호
【성명의 영문표기】 YOON, SEONG HO
【주민등록번호】 590805-1109628
【우편번호】 305-805
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 152-1 두레 아파트 108동 1402호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 정한기
【성명의 영문표기】 JUNG, HAN GI
【주민등록번호】 610928-1552519
【우편번호】 500-766
【주소】 광주광역시 북구 두암2동 무등파크1차아파트 102동1708호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 출원인 (주)백센 나노텍 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 39,000 원
【가산출원료】 17 면 57,800 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 6 항 301,000 원

【합계】	397,800 원
【감면사유】	소기업 (70%감면)
【감면후 수수료】	119,340 원
【첨부서류】	1. 기타첨부서류[사업자등록증 사본]_1통 2.기타첨부서류[원천징수이행상황신고서 사본]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은, 탄소원자 95% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의 sp² 하이브리드 (Hybridization) 결합으로 형성된 탄소원자의 육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700 나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 6 층이상 즉 2.0 나노미터) 이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20이상인 섬유상을 나타내며 섬유경이 5 나노 미터 이상 30 나노미터 (nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 관한 것이다. 중공을 함유하지 않는 섬유상 나노탄소의 평균 섬유경이 5~30 나노미터의 섬유상 나노탄소는 현재까지 제조되어진 예가 없는 최초의 예이며, 하기의 특수한 촉매의 제조방법 및 초저온 온도의 제조법에 의해서만 형성되는 것으로 생각된다. 이하 본 발명의 극미세 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 대하여 구체적으로 설명하고자 한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

섬유상 나노탄소, 흑연, 탄소, 탄소나노파이버, 탄소나노튜브

【명세서】

【발명의 명칭】

극세 섬유상 나노탄소 제조법{ULTRA-FINE FIBROUS CARBON}

【도면의 간단한 설명】

도면1은 실시예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해주사형 전자현미경 사진

도면2은 실시예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과 전자현미경 사진

도면3은 비교예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해주사형 전자현미경 사진

도면4는 비교예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해 투과 전자현미경 사진

도면5는 플레이트 혹은 칼럼나 조직의 섬유상 나노탄소의 2차원적 구조 모델

도면6은 헤링본 혹은 깃털구조의 섬유상 나노탄소의 2차원적 구조 모델

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 탄소원자 95% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의 sp² 하이브리드 (Hybridization) 결합으로 형성된 탄소원자의 육각방면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3370 나노미터 내지는 0.3700 나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 6 층이상 즉 2.0 나노미터) 이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 20이상인 섬유상을 나타내며, 평균섬유경이 5.0 나노미터 이상 30.0 나노미터 (nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 및 그 제조법에 관한 것이다.

<8> 배경기술

<9> 섬유상 나노탄소 (Filamentous nano-carbon), 탄소 나노파이버 (Carbon nanofiber or Graphite nanofiber) 탄소나노튜브 및 촉매를 이용한 제조법에 관하여는 다수의 특허와 논문이 공지되어 있다. 예를 들면 미국의 엑손엔드리서치회사는 일산화탄소 및 탄화수소류를 철산화물 또는 철 또는 니켈등의 촉매를 사용하여 540 도 내지 800 도의 온도에서 열분해처리함으로써 생성된 섬유의 길이가 1 마이크로미터 이상의 섬유상 탄소를 얻는 법을 발표하였다; 미국특허 4,565,683) 또한 미국의 하이페리온 캐탈리틱 인터네셔널 회사(Hyperion Catalytic International Inc.) 는 자사의 특허에서 (예를 들면 일본 公開特許公報 62-5000943) 에서 다층 탄소나노튜브 즉 튜블라 구조의 카본 나노파이버에 관하여 섬유축 방향으로 평행으로 배향하며 섬유의 내부에 튜브의 구조(튜브의 직경 5 나노미터)를 지닌 탄소망면의 층면이 8 내지는 15 층 정도로 이루어진 섬유경 10 내지는 15 나노미터를 지니는 탄소나노튜브를 발표한 바 있다. 또한 미국의 베이커 및 로드리게즈 등은 철, 니켈, 코발트 등의 촉매를 주로 사용하여 500 도에서 700 도 사이의 온도에서 탄화수소를 열분해하여 표면적이 50~800 m²/g의 탄소나노파이버 및 그 제조법을 공표한 바 있다. 독일의 봄 교수 및 일본의 무라야마 씨 그리고 미국의 로드리게즈 씨 등도 철, 코발트, 니켈의 천이금속내지는 그 합금촉매를 사용하여 이를 열분해함으로써 섬유상의 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조에 관하여 발표한 바있다. (Boehm, Carbon, 11, 583 (1973), H. Murayama, T. Maeda, Nature, 245, 791, Rodriguez, N.M. 1993. J. Mater. Res. 8: 3233)).

<10> 일본전기(NEC)의 이이지마 씨가 탄소나노튜브 및 그 제조법을 공표한 이래 S.Iijima, Nature, 354, 56 (1991), S. Iijima,)탄소나노튜브를 필두로 한, 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조 및 응용이 전세계적인 붐을 일으키고 있다.

<11> 탄소나노튜브는 그 구조에서 탄소육각망면이 섬유축 방향에 평행으로 배열한 구조로서 내부에 0.4 나노미터 미상의 튜브형태의 공간을 지니고 있는 구조로 되어있다. 탄소나노튜브는 탄소의 육각망면이 한장으로 되어 있는 단층탄소나노튜브와 다층으로 이루어져 있는 다층탄소나노튜브로 분류될 수 있으며, 단층 나노튜브는 섬유경이 0.4 ~ 3.5 나노미터 다층나노튜브는 섬유경이 2.5~ 50 나노미터 정도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

<12> 이런 탄소나노튜브에 비하여 섬유상 나노탄소 혹은 탄소나노파이버는 탄소의 육각망면이 섬유축에 대하여 직각으로 배열하여 있는 구조 (칼럼나구조 혹은 플레이트리트 구조, 그림 5 참조) 및 섬유축에 대하여 일정한 경사를 지니고 있는 구조 (깃털구조 혹은 헤링본구조, 그림 6 참조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233)의 구조를 지니고 있으며, 섬유의 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 나타내지 않는 것을 특징으로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소의 제조는 일반적으로 철, 니켈, 코발트 등의 VIB 족의 금속을 주축매로 사용하여 일산화탄소 및 탄화수소류를 축매열분해 시켜 생성하는 것을 특징으로 하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 탄소나노튜브가 나노 혹은 수십나노미터의 사이즈 크기를 특징으로 하여 많은 신규의 응용, 예를 들면 투명성을 지닌 전도성 도료 (ITO 대체 도료) 및 복합재료원료, 전자방출원, 나노소자, 수소저장재, 바이오 등의 응용을 기대하고 있는 것과는 달리, 현재까지 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 카본블랙의 대체재 이외에는 특별한 용도를 지니지 못하는 것으로 알려져 있다. 그런 가장 큰 이유로는 섬유상 나노탄소 즉 탄소나노파이버가 일반적으로 섬유경이 100 나노미터 이상을 지니며 실제로는 300 나노미터 이상을 지니는 것이 상당량 혼합 함유되어 있으므로 가시광선을 투과시키는 능력이 열화되어 1 중량 % 이하로 혼련하여도 투명성을 지니지 못함과 동시에 접촉기구에 의해 주로 전기전도도를 나타내는 탄소재로서 카본블랙에 비해

적은 접촉확율을 지니는데 큰 이유가 있었다. 일반적인 입자가 가시광선을 투과하기 위해서는 100 나노미터 이하의 입자경, 보다 바람직하기는 80 나노미터 이하의 입경 내기는 섬유경을 지니는 것이 중요하며, 특히 입경이 평균적으로 80 나노미터 이하로 분포하는 것이 필요하다. 또한 탄소 입자의 전기전도기구(電氣傳導機構)는 탄소물질의 접촉에 의한 전자전달기구 및 미세공간의 전자이동에 의한 전자이동에 의한 전도기구가 있는 것으로 알려져 있다. 이 경우 섬유의 섬유경이 수나노 혹은 수십나노미터로 작을수록 동일 중량의 첨가에 의한 물질 상호 접촉 및 물질간의 공간이 미세해져 전자의 전달이 용이해져 보다 전기전도성이 우수한 복합재를 제조하는 것이 가능하다.

14> 상기의 내용으로 보아, 섬유경이 30 나노미터 이하의 섬유상 나노탄소 또는 탄소나노파이버는 기존의 섬유경이 100 나노미터 이상의 탄소나노파이버와는 달리 투명성 도료로 사용가능한 특수한 기능을 지닌 물질로 구별하는 것이 가능하다. 또한 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 제조방법에 따라 탄소나노튜브의 수배내지는 수집배의 수율로 제조하는 것이 가능하며, 담체 촉매를 사용하지 않을 경우, 담체를 별도로 제거할 필요도 없어 탄소나노튜브의 제조에 비해 수배 내지는 수집배 염가로 제조가 가능한 장점을 지니고 있다.

15> 수소저장의 경우도 미국의 베이커 및 로드리게즈 씨가 나노파이버를 이용하여 40~63 중량 %의 수소를 흡장한다는 경이적인 결과를 발표하였으나 (예를 들면 미국특허 6,159,538) 이후 다수의 실험학자들의 검토에 의해 사실이 아님이 밝혀지고 있다. (예를 들면 미국 에너지성 보고서 ; Herringbone 組織의 카본나노 파이버와 활성탄을 이용한 고압수소흡장실험; DOE Report, IEA Task 12: Metal Hydride and carbon for Hydrogen Storage 2001, Project No. C-3

□ Leader: Richard Chahine (Canada), Assessment of Hydrogen Storage on Different 통상의 활성탄에 비해 10 메가파스칼 이상의 고압에서 수소를 흡장할 경우, 탄소나노파이버가 같은 비표면적을 지닌 활성탄에 비해 2 배이상의 수소를 흡장할 수 있는 능력이 있는 것은 보고되고 있다 (예를 들면, R. Stroebel et al. J. Power Sources, 84, (1999), 221). 이런 탄소나노파이버의 고압에서의 수소의 흡장이유는 아직 밝혀지지 않고 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 극미세 섬유상 나노탄소의 형태 및 구조

<17> 도면 1 및 2 에는 실시예 1 에서 제조한 극미세 섬유상 나노탄소의 고분해능 주사형 전자현미경 및 투과형전자현미경의 사진을 나타내었다. 도면에서 나타난 바와 같이 제조한 극미세 탄소섬유는 대부분 6~10 나노미터의 섬유경을 지니며 비교적 섬유 개별적으로 독립성을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 투과형 전자현미경에 나타난 바와 같이 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 지니고 있지 않으며, 섬유축에 대하여 직각의 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 칼럼나구조 혹은 플레이트리트구조를 지닌 구조임을 알 수 있다. 또한, 탄소육각 망면의 면간거리가 0.3441 나노미터, 적층크기가 4.1 나노미터의 발달한 흑연구조를 지니면서도 286 m²/g 의 비교적 넓은 비표면적을 지니고 있음을 알 수 있다. 특히 축매의 금속조성의 조절에 의해, 섬유의 나노조직은 섬유축 방향에 대하여 탄소육각망면의 배열이 직각 또는 45 ~ 80 도의 각도를 지닌 칼럼나 혹은 깃털구조를 지니고 있음을 알 수 있으며 제조조건에 따라 섬유경은 일부 변화를 지니고 있으나 섬유경은 5~30 나노미터 보다 정확히는 6~23 나노미터 이하임을 알 수 있다. 상기의 극세 섬유상 나노탄소는 작은 섬유경과 발달한 흑연구조를 지니고 있어, 투명성 도료용 잉크, 필름, 코팅제, 복합재의 제조에 응용이 가능하다.

<18> 극세 섬유상 나노탄소의 제조방법

- <19> 이런 특수한 극세 섬유상 나노탄소의 제조는 기존의 방법과는 다른 방법으로 제조된다. 이하 상기의 극세 섬유상 나노탄소의 제조방법을 기술한다.
- <20> 극세 섬유상 나노탄소 제조용의 촉매는 니켈을 주촉매로 사용하며, 반응온도 영역에서 반응가스에 대해 반응성이 낮은 철을 니켈의 분산용 조촉매로 이용하여 제조한다. 먼저 니켈과 철이 고용체 및 고용체에 가까운 합금을 유지할 수 있도록 질산니켈, 아세트니켈 등과 질산철, 아세트철 등의 수용액을 일정량씩 제조하여 혼합한 후, 특정의 결정화도가 낮은 카본블랙을 첨가하여 니켈 및 철의 화합물이 일정량 미세하게 분산된 카본블랙의 담체를 제조한다. 이 때, 카본블랙의 첨가량은 니켈 및 철의 화합물이 니켈과 철의 금속만으로 계산할 경우에 니켈 및 철의 합금 또는 니켈의 단일 금속이 0.1~60 중량 %, 보다 바람직하기는 1 중량%에서 30 중량%가 바람직하다. 제조한 금속 화합물이 담지된 카본블랙은 산소의 함량이 5 체적%에서 40 체적%, 보다 바람직하기는 10 체적%에서 30 체적% 와 질소, 알곤 또는 헬륨이 혼합된 가스를 사용하여 섭씨 300 도 이상 섭씨 550 도 이하 보다 바람직하기는 섭씨 450도 이상 섭씨 500도 미만의 온도에서 카본블랙의 잔유량이 1 중량% 이하가 되도록 산화처리하여 니켈 및 철의 산화물 만을 얻도록 산화처리한다. 제조한 금속 산화물은 카본블랙을 사용하지 않고 침전등에 의해 제조한 금속 산화물에 비해 보다 미세한 금속산화물의 입자를 형성하고 있다. 이런 금속 산화물을 금속으로 환원함과 동시에 보다 극세 나노입자를 제조하기 위해 수소가 5 체적%에서 40 체적% 보다 바람직하기는 8 체적%에서 25 체적%가 함유된 질소, 알곤, 헬륨 등의 가스의 혼합물을 사용하여 섭씨 400 도에서 섭씨 520 도보다 바람직하기는 섭씨 450 도에서 섭씨 500 도의 범위에서 1 시간에서 48 시간보다 바람직하기는 1 시간 30 분에서 24 시간 1 회에서 3 회 보다 바람직하기는 1 회에서 2 회 환원하여 니켈과 철의 합금 또는 니켈만으로 형성된 극세 섬유상 나노탄소 제조용 금속 촉매를 제조한다.

21> 제조한 금속 촉매를 일정량 알루미늄이나 혹은 석영제의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산시킨 후, 에칠렌, 아세틸렌, 프로판 등의 탄소수가 2 개에서 5 개 보다 바람직하기는 탄소수가 2 개에서 4 개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc 량) 보다 바람직하기는 1~10 sccm 을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조한다. 이 때 혼합가스에서 수소의 분압은 0~80 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 300 도에서 499 도 보다 바람직하기는 섭씨 350 도에서 섭씨 490 도가 바람직하다. 열처리 시간은 2 분에서 12 시간 보다 바람직하기는 20 분에서 4 시간이 적합하다. 본 연구에서 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1 밀리 그램당 수소분압 25%의 에칠렌 가스를 3.3sccm 도입하여 1시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 8 배에서 90 배의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 3 시간 반응에서 300 배 이상의 수율로 섬유상 나노탄소를 제조하는 것도 가능하였다.

22> 본 발명의 극세 섬유상 나노탄소는, 기존의 섬유상 나노탄소와는 달리 5~30 나노미터 및 발달한 흑연구조를 지니고 있으므로, 투명성 도전재, 투명성 및 불투명성 전자파 차폐재, 고전도성(열, 전기) 필러로서 적절한 물질로 사용가능하며, 리튬이차전지의 도전재, 전기이중층 캐패시터의 전극재료, 연료전지 및 유기반응용의 촉매담체, 나트륨-황, 공기 전지의 전극재, 태양광전지의 대전방지제, 수질정화 등의 전기탈염전극의 전극재 등에서의 용도가 기대된다. 또한 수소 및 메탄의 저장재, 수소와 중수소의 분리제 등으로 사용 가능하며, 고표면적을 이용한 DeSO_x 및 DeNO_x 용의 재료로서도 사용이 기대된다.

3> 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 예시하지만 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 반드시 제한되지는 않는다. 실시예 및 비교예에서 부 및 %는 특별히 지정하지 않는 경우 모두 중량부 및 중량%를 의미한다.

<24> 실시예 1

<25> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다.

<26> 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1 級, Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 404.00 (99%, Wako) , mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 29.0 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g 을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g을 첨가하여 30분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙을 석영제의 보트(길이x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm(외부값))에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100sccm 흘리면서 섭씨 400 도에서 5 시간 산화처리하여 카본블랙을 연소하였다. 연소하여 카본블랙이 없어진 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm 을 사용하여 (수소분압 :20%) 480 도에서 1 시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

<27> 상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후,촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리

면서 섭씨 495 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 480 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (5224 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

28> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

29> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경 (Jeol, ISM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 그림 1 및 그림 2 에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

30> 섬유의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 18.2 nm를 나타내어 8~28nm 사이에 75% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다.

1> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.

<32> 실시예 2

<33> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소 분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (4380 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<34> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

<35> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

<36> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 10.4 nm 를 나타내었다.

<37> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.

<38> 실시예 3

- 39> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 7 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소 분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (4380 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 40> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 41> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 42> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 8.4 nm 를 나타내었다.
- 43> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- 44> 실시예 4

- <45> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 4 시간 환원처리를 2 회 행하였다. 환원한 촉매상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (4380 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- <46> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- <47> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- <48> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 17.6 nm 를 나타내었다.
- <49> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- <50> 실시예 5

- 51> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소 분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 430 도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (1350 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 52> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 4KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각방면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 53> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 54> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 20.6 nm를 나타내었다.
- 55> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- 6> 실시예 6

- 57> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소 분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 390도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (1050 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 58> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 9> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- > 제조한 섬유의 섬유경은 평균 21.7 nm 를 나타내었다.
- > 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- > 실시예 7

- <63> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 섭씨 350 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (480 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 64> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스키오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 5> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- > 제조한 섬유의 섬유경은 평균 14.4 nm 를 나타내었다.
- > 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- > 실시예 8

- 69> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소 분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 430도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (3620 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 70> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스키오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 71> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 72> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 13.7 nm 를 나타내었다.
- 73> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- 74> 실시예 9

- 75> 상기 실시예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌 가스 200sccm (수소분압 0 체적%)를 흘리면서 섭씨 430 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (1820 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 76> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절전을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리(d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 77> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 8> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 22.8 nm 를 나타내었다.
- 9> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- 10> 실시예 10
- 11> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 3/2)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질

산철 (試 1 級 'Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 404.00 (99%, Wako) , mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 22.0과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 9.9g을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No.3050) 80g을 첨가하여 30 분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙을 석영제의 보트(길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm(外面値))에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min 흘리면서 섭씨 400 도에서 5 시간 산화처리하여 카본블랙을 연소하였다. 연소하여 카본블랙이 없어진 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압: 20%) 480 도에서 1 시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm 을 흘리면서 30 분간 수동화(표면산화) 처리하였다.

82> 상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 480 도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 480 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (3024 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

83> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

84> 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축을 중심으로 양방향의 경사를 둔 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

85> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 23.4 nm 를 나타내어 10 ~ 25 nm 사이에 75% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다.

86> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.

87> 실시예 11

88> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 니켈의축매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 축매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 290.79$ (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 25.0g 을 증류수 200ml 첨가

하여 용해시킨 후, 미쯔비시 화학사제 카본블랙(MS No. 3050) 80g을 첨가하여 30 분간 교반하여 혼련하였다.

<89> 상기의 방법으로 제조한 카본블랙과 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 카본블랙을 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙을 석영제의 보트(길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm (外面値))에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min 흘리면서 섭씨 450도에 5시간 산화처리하여 카본블랙을 연소하였다. 연소하여 카본블랙이 없어진 니켈 산화물을 로 내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 : 20%) 480 도에서 1 시간 환원처리를 행하여 니켈로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 2 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

<90> 상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 480 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (320 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

<91> 제조한 섬유상 나노탄소 150mg에 15mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 중형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK

α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín) 식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

- <92> 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축을 중심으로 양방향의 경사를 둔 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- <93> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 29.0nm를 나타내었다.
- <94> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 30 이상임을 알 수 있었다.
- <95> 비교예 1
- <96> 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1 級 'Iron(III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ = 404.00 (99%, Wako) , mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 29.0 과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g 을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모늄하이드로 카보네이트 (시약 1 급, Ammonium hydrocarbonate; NH_4HCO_3 , Junsei사제)를 첨가시켰다.

제조한 철-니켈의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2회, 에타놀로 1회 세척하여 여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공건조기에서 섭씨 80 도를 유지하며 8 시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트(길이x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm(外面値))에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100cc/min 흘리면서 섭씨 400 도에서 5 시간 산화처리하여 철-니켈의 산화물을 제조하였다.

97> 철-니켈 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 : 20%)500도에서 20 시간 환원처리를 행하여 철과 니켈의 합금으로 된 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면산화) 처리하였다.

98> 상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소 분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 540 도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 25 체적%)를 흘리면서 540 도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (1410 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

99> 제조한 섬유상 나노탄소는 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

10> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경 (Jeol, JSM 6403F) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200CX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도면 3 및 도면 4 에 나타내었다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄

소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있었다.

101> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 140.3 nm 를 나타내었다. 특히 섬유경이 300nm를 넘는 섬유도 상당량 분포하고 있음을 알 수 있었다.

102> 비교예 2

103> 상기 비교예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 430도에서 2시간 반응을 행하여 소정량의 (3620 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였으나 섬유상 나노탄소는 거의 생성되지 않았다.

104> 비교예 3

105> 상기 비교예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 600 도에서 1시간 반응을 행하여 소정량의 (1620mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

- 106> 제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N₂ BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 107> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 108> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 164.4nm 를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm 이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.
- 109> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다.
- 110> 비교예 4
- 111> 상기 비교예 1 에서 제조한 철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에 서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 680 도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (330 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다. 제조 시 에틸렌 가스의 분해에 의하여 제조한 섬유상 나노탄소의 상부에 상당량의 비결정성 열분해 탄소가 생성되었음을 알 수 있었으며, 석영관의 주위가 에틸렌 가스의 분해로 형성된 비교적 고분자량의 탄화수소에 의해 노란색으로 오염됨이 확인되었다.
- 112> 제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N₂ BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

- 113> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직은 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 114> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 130.8nm 를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.
- 115> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다.
- 116> 비교예 5
- 117> 비교예 1 의 촉매제조 방법으로 제조한 철-니켈 합금 촉매(철/니켈의 중량비 6/4)를 사용하여 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 600도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (940mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 118> 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축을 중심으로 양방향의 경사를 둔 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 119> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 220.5nm 를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.
- 120> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다.
- 121> 비교예 6

- 122> 비교예 1의 촉매제조 방법으로 제조한 니켈 촉매를 사용하여 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에틸렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 600 도에서 1 시간 반응을 행하여 소정량의 (940mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 123> 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축을 중심으로 양방향의 경사를 둔 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(깃털 구조, Feather structure)로서 섬유축과 평행방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 탄소나노튜브와는 전혀 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 124> 제조한 섬유의 섬유경은 평균 180.7nm 를 나타내었다. 특히, 섬유경이 300nm이상의 섬유도 상당량 존재함을 알 수 있었다.
- 125> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다.
- 126> 비교예 7
- 27> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1 級 'Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 404.00 (99%, Wako) , mp 35~40℃, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 29.0과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7℃, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 질소 비이티로 측정된 비표면적 300m²/g 을 나타내는 알루미나 입자를 80g 첨가하여 30 분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 알루미나와 질산

철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기(Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 알루미나 촉매를 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙 110mg 을 석영제의 보트(길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm(外面値))에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm 을 사용하여 (수소분압 20%) 600도에서 2시간 환원처리를 행하여 섭씨 600도에서 2시간 반응을 행하여 소정량의 (2856 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

- 128> 제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N₂ BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinín)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 129> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6403F) 관찰을 행하였다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축방향에 대해 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(헤링본 구조, Herringbone structure; Rodriguez, N.M. 1993. / *J. Mater. Res.* 8: 3233) 로서 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.
- 130> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 104.5 nm 를 나타내어 80~150 nm 사이에 60% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다. 제조한 나노파이버는 섬경이 작은 것은 코일형태의 스파이럴 구조를 나타내는 것이 많았으며, 경우에 따라서는 가지가 연결된 브랜치형태, 그리고 코일의 변형으로 볼 수 있는 헬리칼 구조의 섬유와 직선형의 섬유가 혼합된 상태로 나타남을 알 수 있었다.

- 131> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다.
- 132> 비교예 8
- 133> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철과 니켈(철/니켈 중량비 4/1)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1 級 'Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ = 404.00 (99%, Wako) , mp 35~40℃, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 29.0과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (11) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.79 (98%, Wako), mp 56.7℃, d 2.05, bP 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 5.0g을 증류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 폼드 실리카 입자를 80g 첨가하여 30 분간 교반하여 혼련하였다. 상기의 방법으로 제조한 실리카와 질산철 및 질산니켈의 혼합슬러지를 회전식 진공건조기 (Rotary Evaporator)를 사용하여 섭씨 80 도에서 40 토르 (Torr)의 조건으로 수분을 건조하여 질산철과 질산니켈이 분산되어진 실리카 담체 촉매를 제조하였다. 제조한 질산철과 질산니켈이 분산된 카본블랙 110mg 을 석영제의 보트(길이 x 폭 x 깊이 = 10x2.5x1.5 / mm(外面値))에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 수소와 헬륨가스의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소분압 : 20%) 600 도에서 2 시간 환원처리를 행하여 섭씨 600 도에서 2 시간 반응을 행하여 소정량의 (2856 mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.
- 134> 제조한 섬유상 나노탄소를 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌 (Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.
- 135> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경 (Jeol, JSM 6403F) 관찰을 행하였다. 제조한 섬유상 나노탄소는 섬유축방향에 대해 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(헤링본 구조, Herringbone structure;

Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233) 로서 탄소나노튜브와는 다른 구조를 지니고 있음을 알 수 있었다.

136> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 500 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 88.9nm를 나타내어 80 ~150nm 사이에 60% 이상이 분포하고 있는 극세 섬유상 나노 탄소임을 알 수 있었다. 제조한 나노파이버는 섬유경이 작은 것은 코일형태의 스파이럴 구조를 나타내는 것이 많았으며, 경우에 따라서는 가지가 연결된 브랜치형태, 그리고 코일의 변형으로 볼수 있는 헬리칼 구조의 섬유와 직선형의 섬유가 혼합된 상태로 나타남을 알 수 있었다.

137> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 10 이상임을 알 수 있었다.

	엑스선 회절 성질		N2 BET 표면적 (m ² /g)	섬유경 (nm)
	d002 (nm)	Lc(002) (nm)		
실시예 1	0.3441	4.7	286	18.2
실시예 2	0.3444	4.7	510	10.4
실시예 3	0.3446	4.6	580	8.4
실시예 4	0.3448	4.4	220	17.6
실시예 5	0.3463	3.5	266	20.6
실시예 6	0.3470	3.2	279	21.7
실시예 7	0.3477	2.8	391	14.4
실시예 8	0.3490	2.2	410	13.7
실시예 9	0.3501	2.3	220	22.8
실시예 10	0.3488	3.1	230	23.4
실시예 11	0.3520	2.0	214	29.0
비교예 1	0.3414	5.2	94	140.3
비교예 2	—	—	—	—
비교예 3	0.3456	4.8	140	164.4
비교예 4	0.3461	5.6	122	130.8
비교예 5	0.3551	1.8	141	220.5
비교예 6	0.3512	2.0	139	180.7
비교예 7	0.3488	2.2	123	104.5
비교예 8	0.3555	1.6	182	88.9

표 1

【발명의 효과】

139> 이상의 설명과 같이, 본 발명에 의해 현재까지 제조가 불가하였던 평균섬유경이 5~30 나노미터의 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 나노탄소 및 그 제조가 가능하며, 제조한 섬유상 나노탄소는 극세의 나노 탄소로서 첨가량에 따라 투명성/불투명성 잉크, 필름, 복합재, 전자파 차폐재 등의 응용이 가능하며, 나아가서 연료전지, 일반 유기화학반응용의 촉매 담체, 수소, 메탄의 저장재 및 분리재, DeNOx, DeSOx의 재료로도 사용이 가능하다

【특허청구범위】**【청구항 1】**

일방향 또는 양방향으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소의 육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 연속된 중공을 지니지 않는 극세 섬유상 나노탄소 및 그 제조법.

【청구항 2】

청구항 1의 섬유상 나노탄소에 있어, 탄소의 함유량이 95 중량% 이상, (2) 섬유경이 5 ~ 30 nm, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 20 이상 (3) 섬유의 내부에 탄소나노튜브와 같은 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소, (4) 섬유를 구성하는 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 배향이 섬유축 방향에 대하여 직각 또는 10~45도를 운지하는 섬유상 탄소 및 그 제조법

【청구항 3】

청구항 1 및 2의 섬유상 나노탄소의 제조과정에서, 니켈(Ni)을 주반응 촉매로, 철(Fe), 몰리브덴(Mo)을 조촉매로 사용하여, 니켈의 단물질, 혼합물 또는 합금을 비이티법(BET)으로 측정한 비표면적 100m²/g 이하를 지닌 카본블랙을 담체로 사용하여 0.1~ 60 중량 %로 담지한 후, 산소를 5 체적%에서 40 체적% 함유한 질소, 알곤 및 헬륨의 혼합가스를 사용하여 섭씨 300 ~ 550 도 범위의 온도에서 산소 및 질소의 혼합물, 공기, 이산화 탄소 등의 산화성 기체를 사용하여 담체인 카본블랙을 1 중량% 이하가 잔류하도록 산화한 후, 이를 수소가 5 체적%에서 40 체적%가 함유된 질소, 알곤, 헬륨 등의 가스의 혼합물을 사용하여 섭씨 400 도에서 섭씨 520 도에서 1 시간에서 48 시간 동안 1 회에서 3 회 환원하여 니켈과 철의 합금 또는 니켈만으로 형성된 극세 섬유상 나노탄소 제조용 금속촉매를 제조하는 방법.

【청구항 4】

청구항 1 및 2의 섬유상 나노탄소의 제조법으로서, 청구항 3의 촉매를 제조촉매로 사용하여 수평 및 수직의 로를 이용하여 제조한 금속 촉매를 일정량 사용하여, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판 등의 탄소수가 2 개에서 6 개 함유된 포화 또는 불포화탄화수소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5 ~ 30 sccm (분당도입되는 cc 량) 을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【청구항 5】

청구항 4의 섬유상 나노탄소의 제조 시 탄화수소 및 수소의 혼합가스에서 수소의 분압은 0 ~ 80 체적 %의 혼합가스를 사용하여 열처리 온도는 섭씨 300 도에서 499도의 범위에서 2분에서 12시간 열처리하여 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

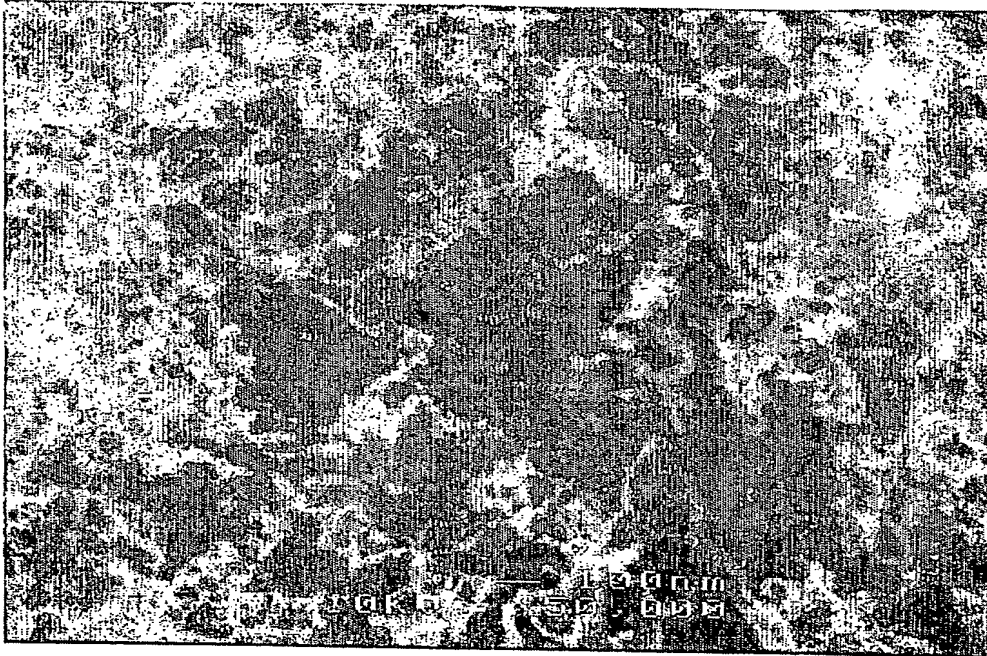
【청구항 6】

청구항 3 의 촉매의 제조법에서 금속의 합금의 종류 및 비율이, 니켈과 철의 경우는 니켈 / 철의 중량비로 0.1 / 0.9 ~ 0.95 / 0.05의 합금이, 니켈과 코발트의 경우는 니켈 / 코발트의 중량비로 0.05 / 0.95 ~ 0.95 / 0.05 의 물질이, 니켈과 몰리브덴의 경우는 니켈 / 몰리브덴의 중량비로 0.1 / 0.9 ~ 0.9 / 0.1 의 물질을 사용하는 방법.

【도면】

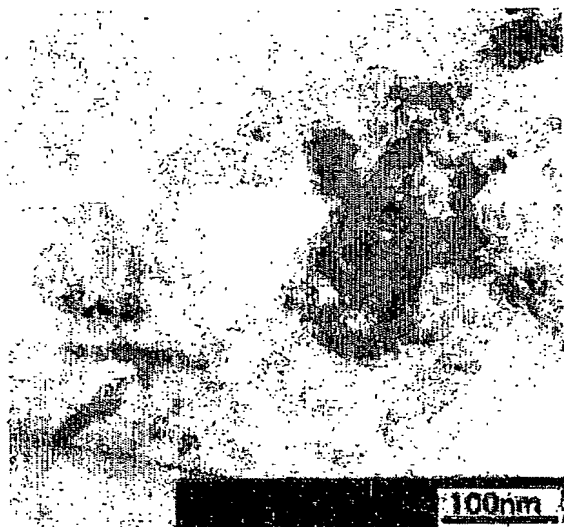
【도 1】

실사에 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해주사형전자현미경 사진



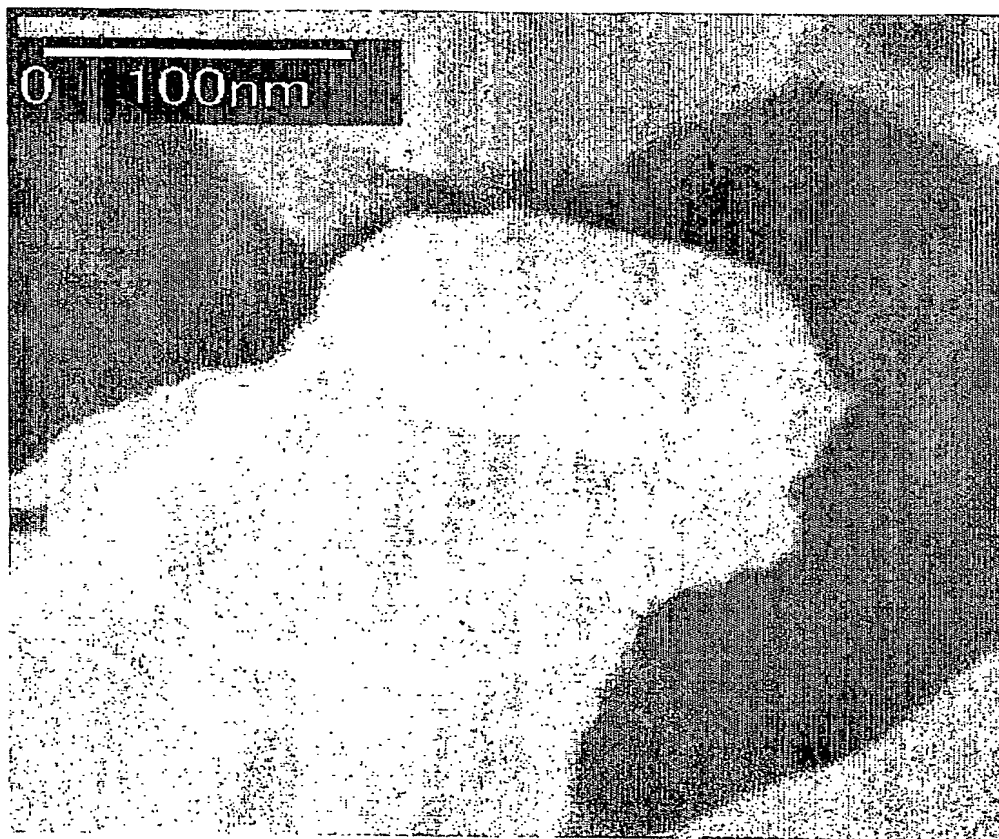
【도 2】

실시에 1 에 의해 제조한 섬유상 탄소의 고분해투과형전자현미경 사진



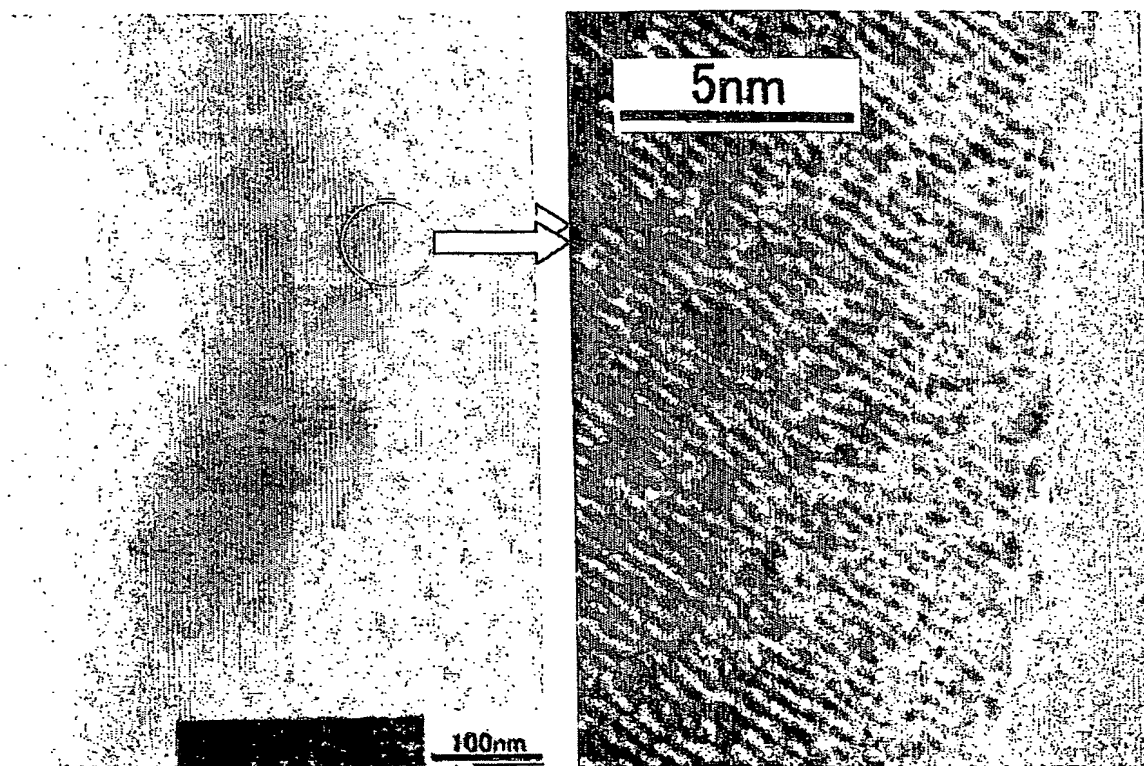
【도 3】

비교예 1에 의해 제조한 섬유상 탄소의 고분해주사형전자현미경 사진



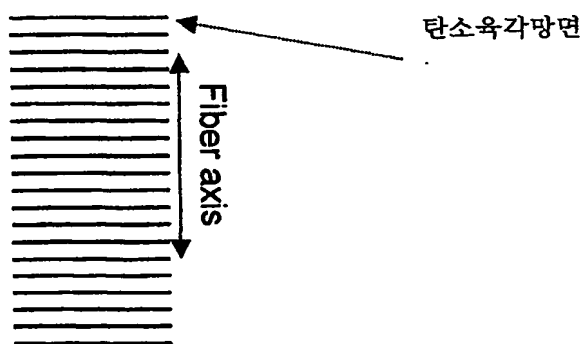
【도 4】

비교예 1 에 의해 제조한 섬유상 탄소의 고분해투과형전자현미경 사진



【도 5】

플레이트리트 혹은 칼럼나 조직의 섬유상 탄소의 2차원적 구조모델



【도 6】

헤링본 혹은 깃털구조의 섬유상 탄소의 2차원적 구조 모델

